

**VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON BLEI AUS
KRAFTSTOFFVERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON BLEI
AUS KRAFTSTOFF**

Patent number: DE2361025
Publication date: 1975-06-26
Inventor: OBLAENDER KURT DIPL ING; ABTHOFF JOERG DR
ING; LANGER HANS-JOACHIM
Applicant: DAIMLER BENZ AG
Classification:
- international: C10L1/12
- european: B01J39/04B; B01J47/02B; C10G25/02
Application number: DE19732361025 19731207
Priority number(s): DE19732361025 19731207

Abstract not available for DE2361025

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Family list

1 family member for:

DE2361025

Derived from 1 application.

Back to DE2361025

- 1 VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON BLEI AUS
KRAFTSTOFFVERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG
VON BLEI AUS KRAFTSTOFF

Publication info: **DE2361025 A1** - 1975-06-26

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(51)

Int. Cl. 2:

C 10 L 1-12

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 23 61 025 A1

(11)

Offenlegungsschrift 23 61 025

(21)

Aktenzeichen:

P 23 61 025.5

(22)

Anmeldetag:

7. 12. 73

(43)

Offenlegungstag:

26. 6. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Blei aus Kraftstoff

(71)

Anmelder:

Daimler-Benz AG, 7000 Stuttgart

(72)

Erfinder:

Obländer, Kurt, Dipl.-Ing., 7053 Rommelshausen; Abthoff, Jörg, Dr.-Ing.,
7067 Plüderhausen; Langer, Hans-Joachim, 7012 Schmiden

ORIGINAL INSPECTED

2361025

Daim 9958/4

5. Dezember 1973

Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Stuttgart-Untertürkheim
Mercedesstraße 136

Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Blei
aus Kraftstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie die Vorrichtung
zur Entfernung von Blei aus Kraftstoff.

Durch die Bestimmungen zur Luftreinhaltung ist die Reini-
gung der Abgase von Verbrennungsmotoren, insbesondere der
Automobilabgase, ein Problem ^{von} zunehmender Wichtigkeit ge-
worden. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Abgasreini-
gung hat sich in der Praxis vor allem der Einsatz von
Katalysatoren als brauchbar erwiesen. Die bis jetzt be-
kannten Katalysatoren auf Edelmetallbasis sind sogar in
der Lage, beispielsweise die durch die amerikanische Ab-
gasgesetzgebung ab 1975 geforderten Vorschriften zu er-
füllen.

509826/0362

Ein wesentlicher Nachteil der bis jetzt bekannten Katalysatoren auf Edelmetallbasis besteht jedoch darin, daß ihre Funktion nur dann gewährleistet ist, wenn die Motoren mit bleifreiem Kraftstoff betrieben werden. Daher verkürzt beispielsweise der von der amerikanischen Regierung vorgeschriebene Bleigehalt von 0,008 - 0,011 g/l die Lebensdauer der Katalysatoren in erheblichem Maß. Überdies gibt es zahlreiche Länder, in denen überhaupt kein bleifreies Benzin erhältlich ist, und es ist damit zu rechnen, daß dies auch in Zukunft in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Ländern der Fall sein wird. Ein Betanken des Fahrzeuges mit Normal- oder Superbenzin, das wie üblich mit Bleitetramethyl und/oder Bleitetraäthyl gebleit ist, würde daher zum alsbaldigen Ausfall der abgasreinigenden Wirkung des Katalysators führen.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur einfachen Entfernung von Blei aus dem Kraftstoff für Verbrennungsmotore, insbesondere zur einfachen Entbleiung von Benzin im Automobil.

Das Verfahren der Erfindung besteht darin, daß der Kraftstoff mit stark saurem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht wird, bis die Entbleiung im gewünschten Ausmaß erfolgt ist.

Vorzugsweise wird der Ionenaustauscher in körniger Form, insbesondere in Kugelform eingesetzt, wobei die Teilchengröße bzw. der Kugeldurchmesser von 0,1 bis 3 mm bevorzugt ist.

Ein bevorzugter Ionenaustauscher ist ein Ionenaustauschharz mit Sulfonsäuregruppen als aktiven Gruppen, insbesondere die Gruppe der bekannten sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren. Selbstverständlich kann jedoch

auch grundsätzlich jeder Ionenaustauscher verwendet werden, der hinreichend sauer ist, um den gewünschten Entbleiungseffekt zu erzielen, was durch wenige Vorversuche festgestellt werden kann.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Kraftstoff durch eine Ionenaustauschersäule laufen zu lassen, und zwar insbesondere von unten nach oben, wobei der Zulauf unten und der Ablauf oben erfolgt.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung besteht aus einem Gehäuse mit einem Ein- und Ausgang, das mit dem Ionenaustauscher gefüllt und vom Kraftstoff durchflossen wird.

Gemäß einer Ausführungsform, die in der beigelegten Fig. 1 dargestellt ist, hat das Gehäuse die Form eines zylindrischen Topfes 1, mit rundem Boden und einem abnehmbaren Deckel 2, der in üblicher Weise, beispielsweise durch Bajonettverschluß oder Schraubverschluß, flüssigkeitsdicht am Gehäuse 1 befestigt ist. Am Deckel 2 ist der Einlaß 3 befestigt, der in der bevorzugten Ausführungsform in der Mitte des Deckels nach unten bis nahe zum Boden des Gehäuses 1 ragt und an der Unterseite ein Sieb und/oder Filter aufweist. Am Oberteil des Gehäuses 1 ist ein Ausgang vorgesehen, durch welchen der entbleite Kraftstoff abströmt. Das Austauscherbett ist zum Auslaß 4 hin mit einer Filterplatte und/oder Siebplatte 5 bedeckt, damit keine Austauscherkörner in den Kraftstoffausgang geraten. Die Platte 5 wird zweckmäßig mit einer Feder 6 an die Austauscherpackung gedrückt. Das Verhältnis zur Höhe und Breite der Austauschersäule sollte mindestens 2 zu 1 sein. Besonders bevorzugt ist eine Harzfällung mit einem Verhältnis von Schichtdicke zu Durchflußquerschnitt von wenigstens 10:1.

Eine weitere Ausführungsform zeigt Fig. 2, wo ein zylindrisches Gehäuse 1 mit Kraftstoffzulauf 3 und Ablauf 4 unweit vom oberen Ende und vom unteren Ende jeweils mit einer Filterplatte 5 bzw. 5' versehen ist. Die Granulatpackung ist wie auch in Fig. 1 durch eine Schraffur angedeutet. Die Filterplatte 5' ist fest eingebaut,

während die Filterplatte 5 durch eine Feder 6 an die Austauscherpackung angedrückt ist. Diese Ausführungsform eignet sich vor allem für den Einmalbetrieb, also in den Fällen, wo es nicht wesentlich ist, die Austauschanlage öffnen zu können. Selbstverständlich kann aber ohne weiteres eine Regenerierung des Austauschers erfolgen, wenn man weiß oder annehmen muß, daß die Austauscherpackung kurz vor der Erschöpfung steht.

Die in der Zeichnung mit 5 bzw. 5' bezeichnete Filterplatte oder Filterpackung verhindert das Eindringen des teilweise sehr feinkörnigen Harzes oder Harzabtriebes in den Kraftstoffkreislauf des Motors. Sie besteht zweckmäßig aus feinem Drahtgewebe und Filterpapier, kann jedoch natürlich auch aus entsprechend porösem Ton oder Porzellan, z.B. einer Porzellanfritte bestehen, wobei allerdings die Porosität und Dicke so zu wählen ist, daß kein Verstopfen eintritt. Die Wahl dieser Filterplatten ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Ionenaustauscherharze bekannt.

Da das Harz bei Kontakt mit verbleitem Kraftstoff sowie beim Regenerieren quillt, ist die Halterung des Filterpapiers bzw. der Filterplatte am Filterausgang so gestaltet, daß sie eine Volumenvergrößerung oder Verkleinerung des Harzes ausgleichen kann.

Die Ansätze der Kraftstoffeingangs- und Ausgangsleitung sind zweckmäßig in Form der üblichen flüssigkeitsdichten Anschlüsse mit Überwurfmutter ausgestaltet, so daß ein solches Bleifilter insbesondere bequem in die Kraftstoffleitung zwischen Kraftstofftank und Gemischaufbereitungssystem (Vergaser, Einspritzpumpe, Elektronik, usw.) eingesetzt werden kann.

Für einen Einbau, der integriert in einen Kraftstoff-tank erfolgt, sind die Anschlüsse und die Abmessungen entsprechend anzupassen.

Grundsätzlich ist es vorzuziehen, eine Einbaueinheit zu verwenden, die direkt ohne Auseinanderbau des Bleifilters regeneriert werden kann. Da die Regenerierung mit Säure, üblicherweise mit Salzsäure, erfolgt, weil der Ionenaustauscher in der Säureform vorliegen soll, kann diese Regenerierung zweckmäßig im Rahmen des Kundendienstes durchgeführt werden.

Es ist bekannt, daß die Kationenaustauscher, insbesondere die stark sauren Austauscher auf Sulfonsäuregruppenbasis Metallionen sehr leicht und stark binden. Da die Bindung der Metallionen mit ihrer Wertigkeit zunimmt, sind für die Bindung mehrwertige Metallionen auch die schwächer sauren Carboxylgruppenaustauscher und zahlreiche natürliche Austauscher hinreichend aktiv. Es ist jedoch überraschend, daß stark saure Ionenaustauscher, insbesondere Kunstharzaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als aktiven Gruppen eine hohe Bleiselektivität bei Kontakt mit bleihaltigem Kraftstoff aufweisen und somit die Trennung von beispielsweise Bleitetramethyl und Bleitetraäthyl aus dem Kraftstoff möglich ist.

Da die Bleigehalte im Kraftstoff nicht immer bekannt sind und somit die Sättigung des Austauschers nicht ohne weiteres vorausbestimmt werden kann, ist es zweckmäßig, in an sich bekannter Weise Austauscherharze einzusetzen, die beständige, fest mit dem Harzgerüst verbundene, nicht auswaschbare Indikatoren haben, welche die H-Konzentration im Austauscherharz direkt anzeigen, wie dies beispielsweise bei den neueren Lewatiten (Sulfonsäureaustauscher

auf der Basis von Styrol-Divinylbenzolcopolymerisaten der Firma Bayer, Leverkusen) der Fall ist.

Die Menge des erforderlichen Austauschers ist natürlich vom Kraftstoffdurchsatz des Motors sowie vom Bleigehalt des Kraftstoffes abhängig. Da jedoch der Bleigehalt in den einzelnen Ländern stark schwanken kann, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Größe des Bleifilters und damit die Füllmenge an Ionenaustauscher lediglich an den Kraftstoffdurchsatz des Motors anzupassen und die Regenerierung dann vorzunehmen, wenn eine bestimmte Kraftstoffmenge durchgesetzt ist und zwar unter der Annahme des höchsten zu erwartenden Bleigehaltes oder besser, wenn der Indikator im Austauscher anzeigt, daß die Austauscherkapazität bis auf einen gewissen Rest, der aus Sicherheitsgründen stets unverbraucht bleiben soll, abgesättigt ist.

Hinsichtlich der Vorrichtung sieht die Erfindung den Einbau eines Bleifilters in den Kraftstoffkreislauf des Wagens vor, wobei zwei Möglichkeiten von besonderem Interesse sind,

1. als Einbau in die Kraftstoffleitung oder
2. durch den Einbau integriert in den Kraftstofftank.

Bei der ersteren Möglichkeit gestattet der leichte Ein- und Ausbau die leichte Regenerierung des Austauscherbettes, so daß diese Form dann vorzuziehen ist, wenn häufiger notgedrungen mit dem Einsatz von nicht entbleitem Benzin zu rechnen ist.

Die zweite Ausführungsform, die Einbaueinheit integriert im Kraftstofftank eignet sich besonders für den Fall, wo verhältnismäßig selten mit der Verwendung von nicht entbleitem Benzin zu rechnen ist, so daß ein Austausch einer solchen Einheit möglicherweise ganz entfällt, da die Kapazität ausreichen kann, für die Lebensdauer des Wagens eine

hinreichende Entbleiung des in den Tank eingefüllten Benzins zu erzielen. Für diesen Zweck genügt es in der Praxis, wenn das Austauscherbett in Form einer längeren Säule oder einer Art Spirale angeordnet ist, so daß ein hinreichend langer Weg für den zu entbleienden Kraftstoff im Austauscher bleibt, wobei die Strömungsrichtung des Kraftstoffes auch ohne weiteres waagerecht oder fast waagerecht sein kann.

Die Erfindung sieht also die Verwendung von stark sauren Ionenaustauschern, insbesondere solchen auf der Basis von sulfonierten, vernetzten Polystyrolen, zur Entbleiung von gebleitem Kraftstoff vor. Bevorzugt sind bei diesen sulfonierten Ionenaustauschharzen solche, die im Kraftstoffmedium möglichst wenig quellen, wobei sich Austauscher, die auch bei der Umladung von der Säureform in die Metallform keine starke Quellung zeigen, aus praktischen Gründen besonders eignen. Selbstverständlich müssen die Austauscher kraftstoffest sein, also unlöslich im Kraftstoff. Eine mäßige Quellung kann ohne weiteres durch geeignete apparative Maßnahmen berücksichtigt werden. Es ist bemerkenswert, daß durch den Austauscher chemisch gebundenes Blei dem Kraftstoff entzogen wird.

Im Versuch wurden verschiedene Filtervarianten erprobt. Im praktischen Versuchsbetrieb konnten bei einem Harzvolumen von ca. 2 l unter Verwendung von sulfoniertem Styrol-Divinylbenzol-Copolymeraustauscher, wie er im Handel erhältlich ist, 250 l Superkraftstoff (Bleigehalt 0,4 g/l) restlos entbleit werden.

Das Filter hatte dabei einen Durchmesser von 45 mm und eine Länge von 1250 mm und entsprach der Ausführungsform gemäß Fig. 2.

Es zeigt sich also, daß bei Verwendung von sulfonierten ,
mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolaustauschern eine
einwandfreie Entbleiung von verbleitem Kraftstoff möglich
ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur einfachen Entfernung von Blei aus dem Kraftstoff von Verbrennungsmotoren, insbesondere zur einfachen Entbleiung von Benzin, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, daß der Kraftstoff mit stark saurem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht wird, bis die Entbleiung im gewünschten Ausmaß erfolgt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, daß der Ionenaustauscher in körniger Form, insbesondere in Kugelform eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, daß die Teilchengröße bzw. der Kugeldurchmesser 0,1 bis 2 mm beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß als Ionenaustauscher ein in Kohlenwasserstoffen unlöslicher Ionenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen als aktiven Gruppen verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t, daß als Ionenaustauscher sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß ein Ionenaustauscherharz verwendet wird, das beständige, fest mit dem Harzgerüst verbundene, nicht auswaschbare Indikatoren aufweist, welche die H-Konzentration im Austauschharz direkt anzeigen.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6, g e k e n n z e i c h n e t durch ein Gehäuse mit einem Ein- und Ausgang, das mit dem Ionenaustauscher gefüllt und vom Kraftstoff durchflossen ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß sie aus säurefestem Material besteht.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß sie ein Filter oder Sieb zum Abschluß des Ionenaustauschers gegen den Kraftstoffausgang aufweist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß sie in Form einer Säule ausgebildet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das Verhältnis von Länge zu Durchmesser so ausgebildet ist, daß die Länge der Austauscherpäckung in der Säule mindestens zweimal so groß ist wie der Durchmesser.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Schichtdicke der Harzfüllung zum Durchflußquerschnitt wenigstens 10 : 1 beträgt.
13. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß wenigstens ein Filter oder Sieb mittels eines Andruckelementes an die Austauscherpäckung federnd angedrückt ist.

• 111.

Fig.1

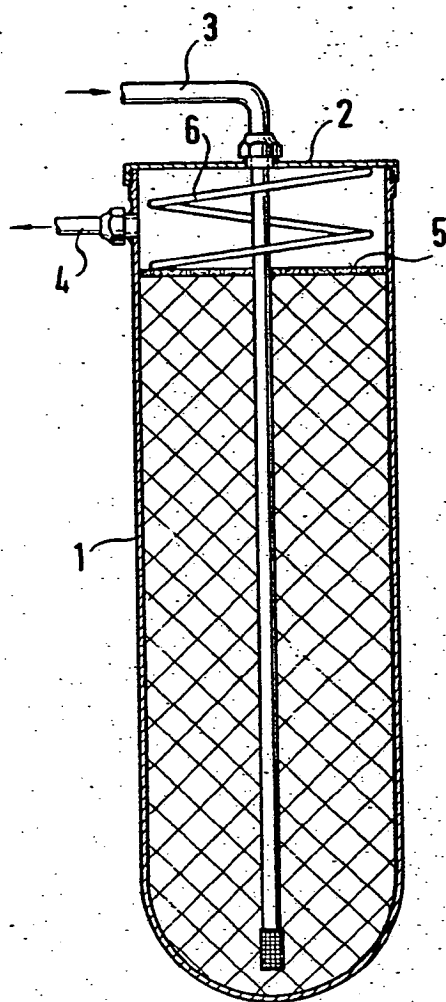
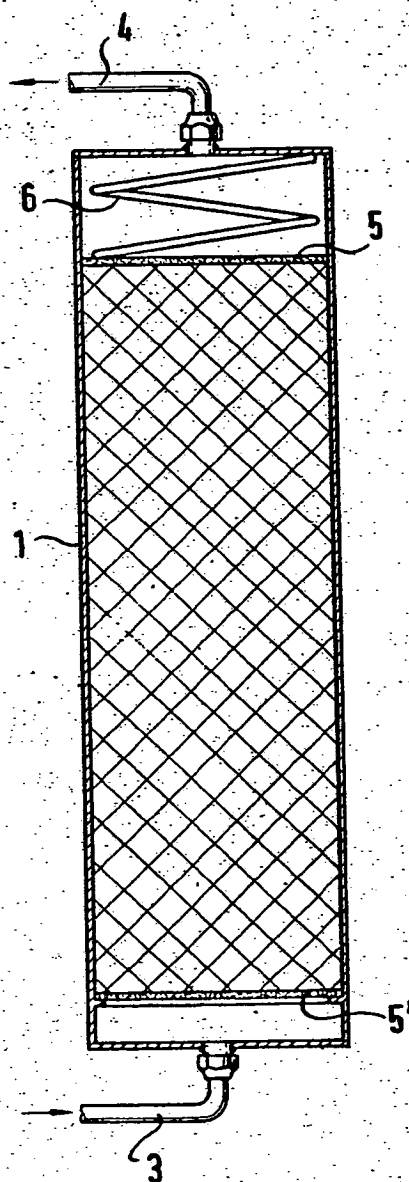


Fig.2



509826/0362

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

